

HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

W 3007-01CB

Patent number: JP2002283744
Publication date: 2002-10-03
Inventor: FUKUCHI CHUICHI; SUMIKAWA NAOMI; KANEKO TOSHIO
Applicant: JUJO PAPER CO LTD
Classification:
- international: **B41M5/26; B41M5/30; C07C311/16; C07C311/21; C07C317/42; B41M5/26; B41M5/30; C07C311/00; C07C317/00; (IPC1-7): B41M5/30; B41M5/26; C07C311/16; C07C311/21; C07C317/42**
- european:
Application number: JP20010088222 20010326
Priority number(s): JP20010088222 20010326

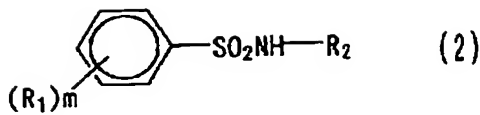
Report a data error here

Abstract of JP2002283744

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat sensitive recording material having high preservability to a plasticizer or the like in which a recording sensitivity is enhanced. **SOLUTION:** This heat-sensitive recording material containing a urethane urea compound represented by formula 1 as a developer contains at least compounds represented by formula 2 [wherein, R1 is a halogen atom or 1-6C alkyl group, m is an integer of 0-2, R2 is an unsubstituted or substituted phenyl group or benzyl group, and as substituted groups, the halogen atom, halogen substituted alkyl group or 1-6C alkyl group] as an intensifier, and the intensifier of 0.01-2 pt. to 1 pt. of the developer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

02/12/24 15:2

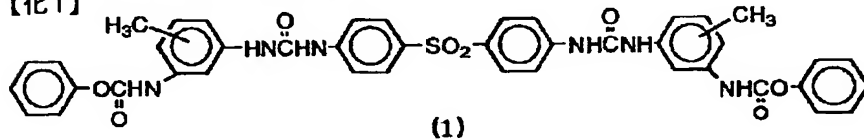


(式中、 R_1 はハロゲン原子或いは炭素数1～6のアルキル基を表し、 m は0～2の整数を表す。また、 R_2 は、無置換或いは、置換されたフェニル基もしくは、ベンジル基を表し、置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基或いは炭素数1～6のアルキル基を表す。)

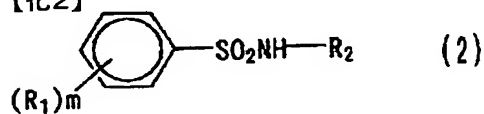
【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に、無色ないし淡色の塩基性無色染料と有機顔色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該感熱記録層が有機顔色剤として下記一般式(1)で表されるウレアウレタン化合物を含有し、且つ増感剤として下記一般式(2)で表される化合物を顔色剤1部に対して0.01～2部の割合で少なくとも1種類含有することを特徴とする感熱記録体。

【化1】



【化2】



(式中、 R_1 はハロゲン原子或いは炭素数1～6のアルキル基を表し、 m は0～2の整数を表す。また、 R_2 は、無置換或いは、置換されたフェニル基もしくは、ベンジル基を表し、置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基或いは炭素数1～6のアルキル基を表す。)

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた発色画像の保存安定性を有し、尚かつ発色感度にも優れた感熱記録体に関するものである。

【0002】

【従来技術】一般に、感熱記録体は通常無色ないし淡色の塩基性無色染料とフェノール性化合物等の有機顔色剤とを、それぞれ微細な粒子に磨砕分散した後、両者を混合し、バインダー、充填剤、感度向上剤、滑剤及びその他の助剤を添加して得られた塗料を、紙、合成紙、フィルム、プラスチック等の支持体に塗工したものであり、サーマルヘッド、ホットスタンプ、熱ペン、レーザー光等の加熱による瞬時の化学反応により発色し、記録画像が得られる。感熱記録体は、ファクシミリ、コンピューターの端末プリンター、自動券売機、計測用レコーダー等に広範囲に使用されている。近年、記録装置の多様化や高性能化の進展に伴って高速印字及び高速の画像形成も可能となっており、感熱記録体の記録感度に対してより優れた品質が求められている。

【0003】この要求を満たす方法として、染料と顔色剤にさらに増感剤を併用することが提案されている。例えば顔色剤がビスフェノールAに代表されるフェノール系化合物からなる場合、p-ベンジルビフェニル(特開昭60-82382号)、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル(特開昭57-201691号)、ベンジルナフチルエーテル(特開昭58-87094号)等が好適な増感剤として使用されている。増感剤を用いた場合、加熱されるとまず増感剤が溶融し、それが塩基性染料及び顔色剤を溶かし込むことによって両者が分子レベルで混じり合い発色反応が誘発されるので、用いる増感剤と塩基性染料や顔色剤についての検討が重要となる。

【0004】とりわけ増感剤等で記録感度を向上させた場合、記録画像の保存安定性が維持できないことが多い。具体的には、油脂成分が付着したり、塩ビフィルム等のラップフィルムに含まれる可塑剤(DOP、DOA等)と接触すると画像濃度の著しい低下や消色が起こる等の欠点が依然として残されていた。更に近年にいたっては、記録画像に信頼性を必要とされるラベル等の分野への使用が増加するに伴い、包装材等に含まれる可塑剤、油脂類等に対して高い保存安定性を示す記録材料が求められている。これまで、様々な染料、顔色剤、或いは保存安定剤等種々の助剤を使用した感熱記録体の提案がなされているが、十分に満足できるものは見出されていない。

【0005】

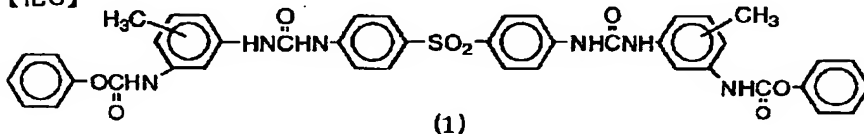
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ウレタンウレア化合物を顔色剤として用いることで可塑剤等に対する高い安定性を有する感熱記録体において、記録感度を大幅に向上させた感熱記録体を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記性能を有する感熱記録体を開発するために鋭意検討を重ねた結果、ウレタンウレア化合物を顔色剤として用い、これにアミノスルホニル基($-\text{SO}_2\text{NH}-$)を有する芳香族化合物を増感剤として用いることにより、記録感度を大幅に向上させることに成功し本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、支持体上に、無色ないし淡色の塩基性無色染料と有機顔色剤とを主成分として含有する感熱発色層を設けた感熱記録体に於いて、該感熱発色層が有機顔色剤として下記一般式(1)で表されるウレタンウレア化合物を含有し、かつ増感剤として下記一般式(2)で表される化合物を下記一般式(1)で表される顔色剤1部に対して0.01~2部の割合で少なくとも1種類含有することにより達成された。

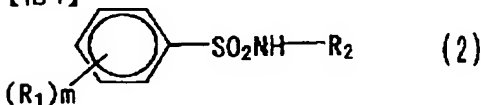
【0007】

【化3】



【0008】

【化4】

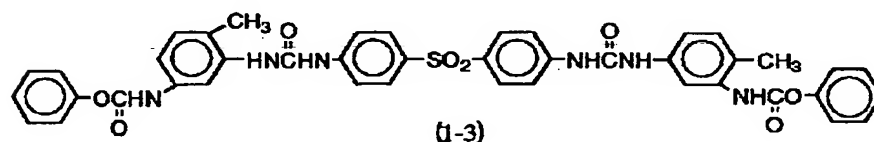
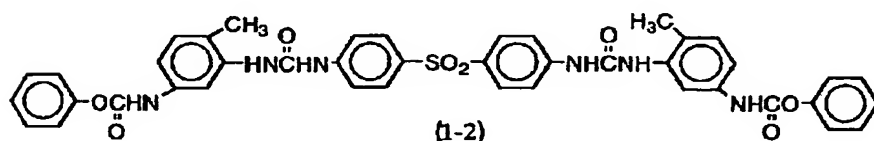
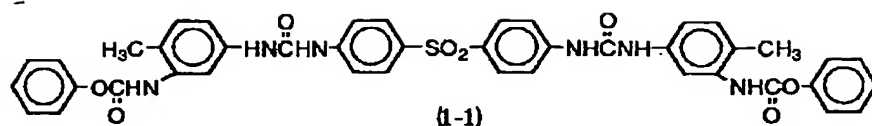


【0009】(式中、 R_1 はハロゲン原子或いは炭素数1~6のアルキル基を表し、 m は0~2の整数を表す。また、 R_2 は、無置換或いは、置換されたフェニル基もしくは、ベンジル基を表し、置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基或いは炭素数1~6のアルキル基を表す。)

【0010】本発明では、一般式(1)によって表される少なくとも1種類のウレタンウレア化合物を有機顔色剤として用いる。一般式(1)で表される化合物としては、具体的に以下に例示することが出来る。

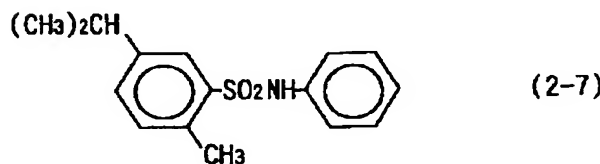
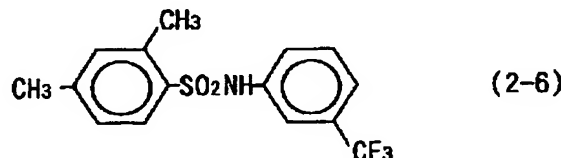
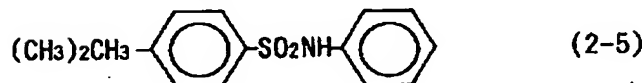
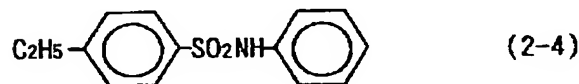
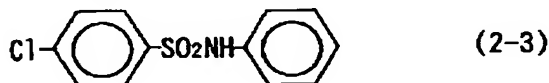
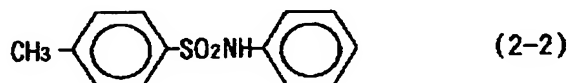
【0011】

【化5】

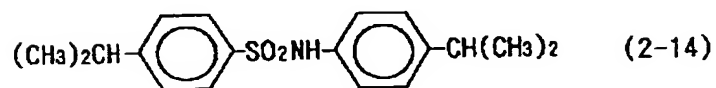
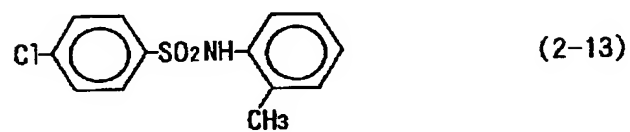
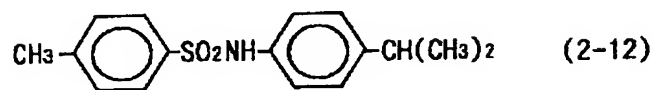
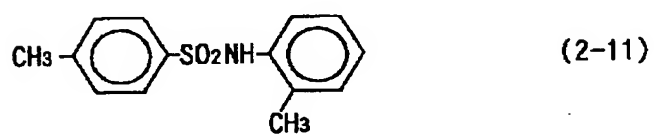
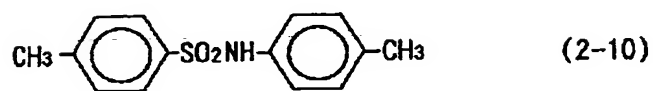
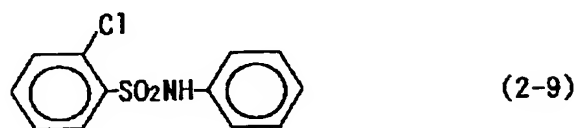
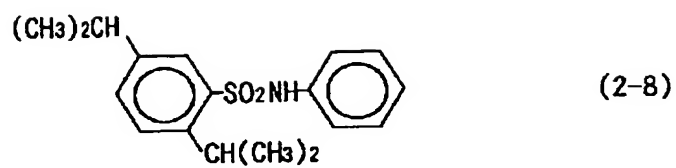


【0012】本発明では、増感剤として一般式(2)によって表される少なくとも1種類の化合物を用いる。一般式(2)において、 R_1 及び R_2 は増感効果を阻害しないような置換基であればよく、このような置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基或いは炭素数1～6のアルキル基等が挙げられる。一般式(2)で表される化合物を具体的に例示すると以下に示す(2-1)～(2-28)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。中でもウレタンウレア化合物の顕色剤と使用した時の効果が良好で比較的手易いことから(2-1)、(2-2)、(2-15)或いは、(2-16)等が好ましく用いられる。

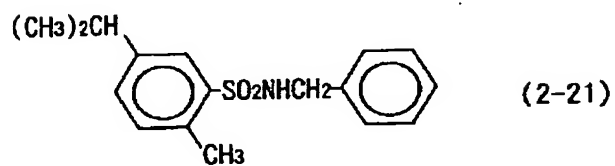
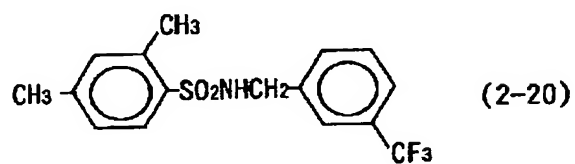
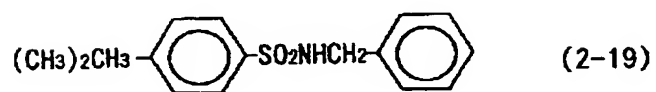
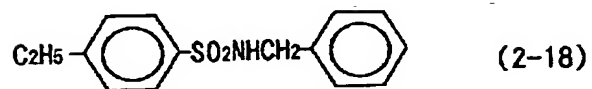
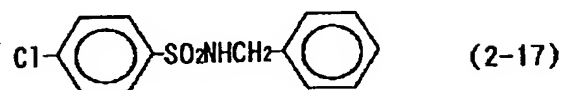
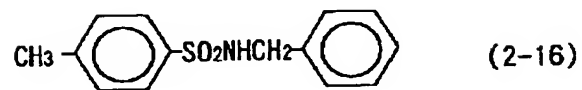
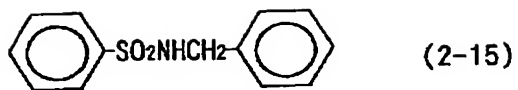
【0013】
【化6】



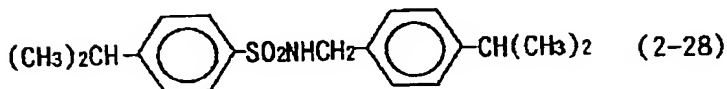
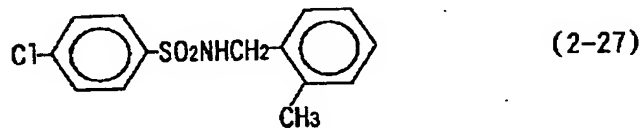
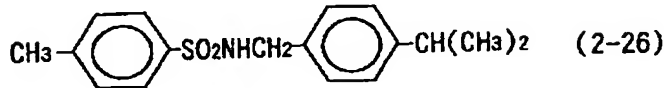
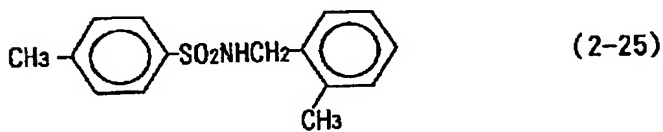
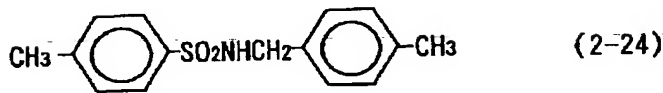
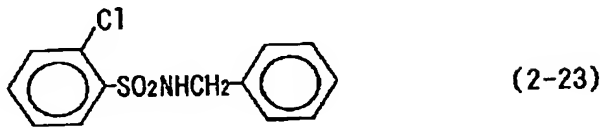
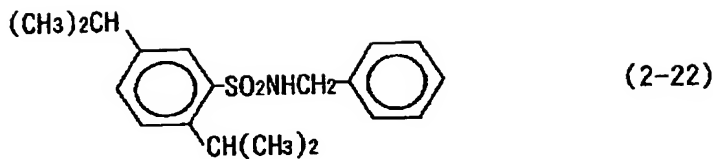
【0014】
【化7】



【0015】
【化8】



【0016】
【化9】



【0017】本発明において、一般式(2)で表される増感剤の含有量は、一般式(1)で表される顕色剤1部に対して0.01部未満の場合は増感効果が充分ではなく、顕色剤1部に対して2部より多く含有させた場合も充分な発色濃度が得られない。従って、一般式(2)で表される増感剤は、一般式(1)で表される顕色剤1部に対して0.01～2部の割合で使用することが望ましい。

【0018】

【発明実施の形態】一般に感熱記録体は、無色ないし淡色の塩基性染料と顕色剤とをバインダーと共に各々分散し、必要に応じて増感剤や填料、紫外線吸収剤、耐水化剤及び消泡剤等の助剤を添加して塗料を調製し、これを支持体上に塗布、乾燥することによって製造される。本発明の感熱記録体を使用する無色ないし淡色の塩基性染料としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙分野で公知のものは全て使用可能であり、特に制限されるものではないが、トリフェニルメタン系化合物、フルオラン系化合物、フルオレン系、ジビニル系化合物等が好ましい。以下に代表的な無色ないし淡色の染料(染料前駆体)の具体例を示す。また、これらの染料前駆体は単独または2種以上混合して使用してもよい。

<トリフェニルメタン系ロイコ染料>

3, 3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド[別名クリスタルバイオレットラクトン]

3, 3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド[別名マラカイトグリーンラクトン]

【0019】<フルオラン系ロイコ染料>3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ)フルオラン3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-メチルアニリノ)フルオラン3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアニリノフルオラン3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアミノフルオラン3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ベンジルアニリノフルオラン3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロ-7-メチルフルオラン3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ジベンジルアニリノフルオラン3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-p-メチルアニリノフルオラン3-ジエチルアミノ-6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン3-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン3-ジエチルアミノ-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン3-ジエチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン3-ジエチルアミノ-7-ベンゾ[a]フルオラン3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ)フルオラン【0020】3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-

【0026】また、本発明においては、上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、記録画像の耐油性効果等を示す画像安定剤として、4, 4'-ブチリデン(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)
2, 2'-ジtert-ブチル-5, 5'-ジメチル-4, 4'-スルホニルジフェノール1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン等を添加することもできる。

【0027】本発明で使用する填料としては、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、ケイソウ土、タルク、酸化チタン、水酸化アルミニウムなどの無機または有機充填剤などが挙げられる。このほかに脂肪酸金属塩などの離型剤、ワックス類などの滑剤、ベンゾフェノン系やトリアゾール系の紫外線吸収剤、グリオキザールなどの耐水化剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光染料等を使用することができる。本発明の感熱記録体に使用する顔色剤及び染料の量、その他の各種成分の種類及び量は要求される性能及び記録適性に従って決定され、特に限定されるものではないが、通常、一般式(1)で表される顔色剤1部に対して、塩基性無色染料0.1~2部、一般式(2)で表される化合物0.01~2部、填料0.5~4部を使用し、バインダーは全固形分中5~25%が適当である。

【0028】上記組成から成る塗液を紙、再生紙、合成紙、フィルム、プラスチック等任意の支持体に塗布することによって目的とする感熱記録シートが得られる。さらに、保存性を高める目的で高分子物質等のオーバーコート層を感熱発色層上に設けることもできる。前述の有機顔色剤、塩基性無色染料並びに必要なに応じて添加する材料はボールミル、アトライター、サンドグラインダーなどの粉碎機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化し、バインダー及び目的に応じて各種の添加材料を加えて塗液とする。さらに、発色感度を高める目的で填料を含有した高分子物質等のアンダーコート層を感熱層下に設けることもできる。

【0029】

【実施例】以下に本発明の感熱記録体を実施例によって説明する。尚、説明中、部及び%は、特に断らない限り、それぞれ重量部及び重量%を表す。

【0030】実施例1、2実施例1、2は、本発明の感熱記録体に、顔色剤として化合物(1-1)または(1-2)、塩基性無色染料として3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン(ODB-2)、増感剤として化合物(2-1)を使用した例である。下記配合の顔色剤の分散液(A液)と塩基性無色染料分散液(B液)及び増感剤分散液(C液)をそれぞれ別にサンドグラインダーで平均粒子径1ミクロンになるまで湿式磨砕を行った。

A液(顔色剤分散液)

顔色剤 6.0部 10%ポリビニルアルコール水溶液 18.8部 水 11.2部 B液(塩基性無色染料分散液)

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン(ODB-2)

2.0部 10%ポリビニルアルコール水溶液 4.6部 水 2.6部 C液(増感剤分散液)

化合物(2-1) 4.0部 10%ポリビニルアルコール水溶液 18.8部 水 11.2部 次いで下記の割合で分散液を混合、攪拌し、塗布液を調製した。

A液(顔色剤分散液) 36.0部 B液(塩基性無色染料[ODB-2]分散液) 9.2部 C液(増感剤[化合物(2-1)]分散液) 34.0部 カオリクレー(50%分散液) 12.0部 上記各塗布液を50g/m²の基紙の片面に塗布した後、乾燥を行い、このシートをスーパーカレンダーで平滑度が500~600秒になるように処理し、塗布量6.0g/m²の感熱記録体を得た。

【0031】実施例3、4実施例3、4は、顔色剤として化合物(1-1)、塩基性無色染料として下記に示す塩基性無色染料、増感剤として化合物(2-1)を使用した例である。

(塩基性無色染料)

ODB:3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン(実施例3)

S-205:3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン(実施例4)

実施例1と同様にして化合物(1-1)の顔色剤分散液及び化合物(2-2)の増感剤分散液を処理した。塩基性無色染料分散液(D液)は、それぞれ別々にサンドグラインダーで平均粒径1ミクロンになるまで湿式磨砕を行った。

D液(塩基性無色染料分散液)

前記の塩基性無色染料 2.0部 10%ポリビニルアルコール水溶液 4.6部 水 2.6部 次いで下記の割合で分散液を混合、攪拌し、塗布液を調製した。

A液(化合物(1-1)の顔色剤分散液) 36.0部 D液(塩基性無色染料分散液) 9.2部 C液(増感剤[化合物(2-1)]分散液) 34.0部 カオリクレー(50%分散液) 12.0部 上記各塗布液を50g/m²の基紙の片面に塗布した後、乾燥を行い、このシートをスーパーカレンダーで平滑度が500~600秒になるように処理し、塗布量6.0g/m²の感熱記録体を得た。

【0032】実施例5~10実施例5~10は、顔色剤として化合物(1-1)、塩基性無色染料としてODB-2、増感剤として化合物(2-2)、(2-6)、(2-8)、(2-10)、(2-15)、(2-16)をそれぞれ使用した例である。実施例1と同様にして化合物(1-1)の顔色剤分散液及びODB-2分散液を処理し、増感剤化合物はそれぞれ化合物(2-1)と同様にして分散液(E液)を得た。次いで下記の割合で分散液を混合、攪拌し、塗布液を調製した。

A液(化合物(1-1)の顔色剤分散液) 36.0部 B液(塩基性無色染料[ODB-2]分散液) 9.2部 E液(増感剤分散液) 34.0部 カオリクレー(50%分散液) 12.0部 上記各塗布液を50g/m²の基紙の片面に塗布した後、乾燥を行い、このシートをスーパーカレンダーで平滑度が500~600秒になるように処理し、塗布量6.0g/m²の感熱記録体を得た。

【0033】比較例1実施例1と同様の操作を行った。但し、発色層の形成において、実施例1で用いた分散液Cを混合しなかった。

比較例2実施例1と同様の操作を行った。但し、分散液Cの調製に当たり、化合物(2-1)の代わりにp-ベンジルピフェニル(PBB)を用いた。

比較例3、4比較例3、4は、実施例1で用いた顔色剤としての化合物(1-1)を、下記の化合物に置き換えた以外は、実施例1と同様の操作を行った。

BPA:4,4'-イソプロピリデンジフェノール(比較例3)

D-8:4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン(比較例4)

以上の実施例及び比較例の組成を表1にまとめて示す。

【0034】

【表1】

	顕色剤	染料	増感剤
実施例1	化合物(1-1)	ODB-2	化合物(2-1)
実施例2	化合物(1-2)	ODB-2	化合物(2-1)
実施例3	化合物(1-1)	ODB	化合物(2-1)
実施例4	化合物(1-1)	S-205	化合物(2-1)
実施例5	化合物(1-1)	ODB-2	化合物(2-2)
実施例6	化合物(1-1)	ODB-2	化合物(2-6)
実施例7	化合物(1-1)	ODB-2	化合物(2-8)
実施例8	化合物(1-1)	ODB-2	化合物(2-10)
実施例9	化合物(1-1)	ODB-2	化合物(2-15)
実施例10	化合物(1-1)	ODB-2	化合物(2-16)
比較例1	化合物(1-1)	ODB-2	
比較例2	化合物(1-1)	ODB-2	PBB
比較例3	BPA	ODB-2	化合物(2-1)
比較例4	D-8	ODB-2	化合物(2-1)

【0035】<感熱記録体の評価>作製した感熱記録体について、大倉電気社製のTH-PMD(感熱記録紙印字試験機、京セラ社製サーマルヘッドを装着)を用い、印加エネルギー0.30及び0.38mj/dotで印字した。記録部の記録濃度は、マクベス濃度計(RD-914、アンバーフィルター使用)で測定した(表1及び表2参照)。

<耐可塑性の評価>紙管に塩ビラップ(三井東圧製ハイルラップKMA)を1重に巻き付け、この上に前記プリンター(0.38mj/dot)により記録した感熱記録体を貼り付け、更にこの上に塩ビラップを3重に巻き付けたものを40℃24時間放置した後、画像部のマクベス濃度を測定した。これらの評価結果を表2に示す。

【0036】

【表2】

	記録濃度		試験後の記録濃度
	0.30mj/dot	0.38mj/dot	
実施例1	0.83	1.31	1.23
実施例2	0.76	1.29	1.21
実施例3	0.81	1.30	1.17
実施例4	0.80	1.24	1.15
実施例5	0.74	1.30	1.21
実施例6	0.75	1.25	1.07
実施例7	0.76	1.27	1.05
実施例8	0.74	1.24	0.98
実施例9	0.76	1.27	1.18
実施例10	0.82	1.29	1.18
比較例1	0.18	0.66	0.60
比較例2	0.55	0.96	0.75
比較例3	0.77	1.34	0.04
比較例4	0.76	1.35	0.05

【0037】前記の表1及び表2から明らかなように、一般式(1)で表される化合物を顕色剤とする場合、一般式(2)で表される化合物を併用すると高い記録感度が示される。一方、他の増感剤を用いた比較例2では、充分な発色能力が得られておらず、一般式(2)で表される化合物が顕著な増感効果を有することがわかる。また、他の顕色剤を用いた比較例3、4で見られる、塩ビラップに含有される可塑性剤に接触による記録画像の劣化は、一般式(1)で表される化合物を顕色剤とした場合、殆どみられない。

【0038】

【発明の効果】本発明の感熱記録体は、顕色剤として前記一般式(1)で表されるウレタンウレア化合物を用いた場合に、前記一般式(2)で表される化合物を増感剤として含有することによって、一般式(1)の特徴である可塑性剤などの画像安定性を維持しつつ、発色感度が高く記録画像が良好なものとなっている。従って、微小なエネルギーでも高感度で鮮明な画像が得られるので高速印刷や印加エネルギーの小さい機器にも適し実用性が高い。